

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020604

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

---

(51)Int.Cl.

C08F 2/40  
C08F 2/00  
C08F 2/18  
C08F290/04

---

(21)Application number : 06-155052

(71)Applicant : KANEBO NSC LTD

(22)Date of filing : 06.07.1994

(72)Inventor : OKUBO MASAYOSHI  
YOSHIMURA TAKUJI

---

## (54) PRODUCTION OF HOLLOW POLYMER PARTICLE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a particle having pearl-like single hollow part with large porosity by absorbing a water-insoluble monomer, an organic solvent and a oil-soluble polymerization initiator into a seed polymer particle in a hydrophilic organic solvent and selectively polymerizing the water-soluble monomer.

CONSTITUTION: (A) A water-insoluble monomer containing a monomer having  $\geq 2$  polymerizable reactive groups, (B) a seed polymer particle capable of dissolving into the component A and absorbing the component A and, resultantly swelling, (C) a water-insoluble organic solvent capable of dissolving or swelling the polymers of the components A and B, (D) a disperse stabilizer and (E) an oil-soluble polymerization initiator are dispersed into (F) a hydrophilic organic solvent dissolving the component A and not dissolving the component B to prepare a disperse system and the three components (A), (C) and (E) are absorbed onto the component B by lowering solubility of the components A, C and E and the component A is selectively polymerized in the component B to produce the objective hollow polymer particle. Water is added to the component F or the temperature of the disperse system is lowered so as to lower the solubility of these three components. The component A contains  $\geq 5\text{wt.}\%$  of the monomer having the polymerizable reactive group. The disperse system contains preferably a water-soluble polymerization inhibitor.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-20604

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/40	M C J			
2/00	M A E			
2/18	M B D			
290/04	M R N			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-155052

(22)出願日 平成6年(1994)7月6日

(71)出願人 000104249

カネボウ・エヌエスシー株式会社  
大阪府箕面市船場西1丁目6番5号

(72)発明者 大久保 政芳

兵庫県神戸市灘区鶴甲4丁目3番19-304号

(72)発明者 吉村 卓二

兵庫県宝塚市中山桜台6丁目15番1-401号

(74)代理人 弁理士 西藤 征彦

(54)【発明の名称】 中空重合体粒子の製法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】下記の親水性有機溶媒(f)に下記の(a)～(e)を分散させて重合する中空重合体粒子の製法。

(a)重合性反応基を2個以上有する単量体を含有する水不溶性単量体。

(b)上記単量体(a)に溶解しかつこれを吸収して膨潤する種重合体粒子。

(c)上記単量体(a)から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しかつこれを膨潤させる水不溶性有機溶媒。

(d)分散安定剤。

(e)油性重合開始剤。

(f)上記単量体(a)を溶解しかつこの単量体から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しない親水性有機溶媒。

【効果】空隙率の大きな真球状単一中空部を有する中空重合体粒子を作製することができ、またその粒度分布も均一となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の親水性有機溶媒（f）に下記の（a）～（e）を分散させて分散系を調製する工程と、上記分散系を構成する（a）～（e）のうち上記の水不溶性単量体（a）、水不溶性有機溶媒（c）、油溶性重合開始剤（e）の溶解度を低下させることにより上記の種重合体粒子（b）に上記の水不溶性単量体（a）、水不溶性有機溶媒（c）、油溶性重合開始剤（e）を吸収させる工程と、上記の種重合体粒子（b）中で上記の水不溶性単量体（a）を選択的に重合させる工程とを備えたことを特徴とする中空重合体粒子の製法。

（a）重合性反応基を2個以上有する単量体を含有する水不溶性単量体。

（b）上記水不溶性単量体（a）に溶解しないしこれを吸収して膨潤する種重合体粒子。

（c）上記水不溶性単量体（a）から形成される重合体および上記種重合体粒子（b）を溶解しないしこれを膨潤させる水不溶性有機溶媒。

（d）分散安定剤。

（e）油溶性重合開始剤。

（f）上記水不溶性単量体（a）を溶解しかつこの単量体から形成される重合体および上記種重合体粒子（b）を溶解しない親水性有機溶媒。

【請求項2】 上記分散系に対する、上記の水不溶性単量体（a）、水不溶性有機溶媒（c）、油溶性重合開始剤（e）の溶解度を低下させる手段が、上記親水性有機溶媒（f）に水を添加する方法である請求項1記載の中空重合体粒子の製法。

【請求項3】 上記分散系に対する、上記の水不溶性単量体（a）、水不溶性有機溶媒（c）、油溶性重合開始剤（e）の溶解度を低下させる手段が、上記分散系の温度を低下させる方法である請求項1記載の中空重合体粒子の製法。

【請求項4】 上記水不溶性単量体（a）が、重合性反応基を2個以上有する単量体を単量体全体の5重量%以上含有する水不溶性単量体（a）である請求項1～3のいずれか一項に記載の中空重合体粒子の製法。

【請求項5】 上記親水性有機溶媒（f）が、水を含有する親水性有機溶媒（f）である請求項1～4のいずれか一項に記載の中空重合体粒子の製法。

【請求項6】 上記水不溶性単量体（a）の配合割合が、上記種重合体粒子（b）に対し100重量%以上であり、上記水不溶性有機溶媒（c）の配合割合が、上記種重合体粒子（b）に対し100重量%以上である請求項1～5のいずれか一項に記載の中空重合体粒子の製法。

【請求項7】 上記分散系が、水溶性重合禁止剤を含有する分散系である請求項1～6のいずれか一項に記載の中空重合体粒子の製法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、塗料、インキ、化粧品等のコーティング剤にポリマービグメントとして用いられる中空重合体粒子の製法に関するものであり、さらに詳しくは、上記コーティング剤に高い隠蔽性や光沢性を付与することが可能な軽量の中空重合体粒子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から、塗料等のコーティング剤には、隠蔽性を付与する目的で、炭酸カルシウムやクレー等の無機質粒子が添加されている。しかし、これらの無機質粒子はその重量が重いため、最近では、この無機質粒子に代えて、中空重合体粒子が使用されるようになってきた。この中空重合体粒子は、中空であるため、軽量であり、またこの中空内で光が乱反射するため隠蔽性付与効果も優れている。さらに、この中空重合体粒子は、従来の無機質粒子と比べて光沢性付与効果も優れるという利点も有する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような中空重合体粒子は、主として、以下に示す2種類の製法で製造されるが、それぞれの製法において種々の問題を有する。

【0004】 まず、第1の方法は、アルカリ性膨潤コア部を有するコア/シェル型粒子を製造する方法である。この方法は、例えば、特開昭56-32513号公報、特開昭60-69103号公報、特開昭61-185505号公報に開示の方法があげられる。すなわち、いわゆるコア/シェル構造の粒子を作製するに際し、コア部をアルカリ膨潤性重合体とし、シェル部をアルカリ透湿性としたものである。そして、このコア/シェル構造粒子をアルカリ性溶液で後処理を行い、コア部を膨潤させた後、シェル部のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）以下の条件下で乾燥するものである。この方法により得られた中空重合体粒子は、その粒径が小さく、またいわゆるカプセル状の中空重合体粒子ではない多孔質状の粒子である。したがって、空隙率も小さく隠蔽性付与効果や光沢性付与効果も充分なものではない。そして、得られる粒子の粒径分布が広く、均一粒径の粒子を得ることが困難な方法である。さらに、この製法は、アルカリ性溶液を用いた後処理を施す必要があるため、煩雑な製法である。また、この製法で得られる中空重合体粒子は、耐アルカリ性に劣るという問題も有する。

【0005】 つぎに、第2の方法は、2種類の重合体の親水性の差を利用して多孔質重合体粒子を製造する方法である。この方法は、例えば、特開昭60-223873号公報、特開昭61-62510号公報、特開昭62-79202号公報に開示されている方法があげられる。すなわち、通常の乳化重合法により作製した種粒子に、ラジカル重合性単量体を後添加し、これにより種粒子を膨潤させた後、さらに乳化重合を行うものである。

この乳化重合の際、種粒子およびラジカル重合性単量体とが親水性に差があると、反転作用が生じ、得られる重合性粒子内部に多数の小孔が生成するようになる。これにより、多孔質重合体粒子を得ることができる。しかしながら、この方法により得られる中空重合体粒子も、その粒径が小さく、またカプセル状の中空ではない多孔質の中空であるため、空隙率が低く隠蔽性付与効果が充分ではない。さらに、得られる重合体粒子の粒径分布が広くなり、粒径が均一なものを得ることが困難な方法である。このように、粒径が不均一であることも、コーティング剤に対する隠蔽性付与効果や光沢性付与効果が悪くなる原因となる。

【0006】このように、従来の中空重合体粒子の製法は、得られる中空重合体粒子が、カプセル状の中空ではなく、多孔質の中空であるため、空隙率が小さくなる。また、得られる粒子の粒径が均一ではなく、粒径分布が広がる。このため、中空重合体粒子の隠蔽性付与効果や光沢性付与効果が不充分となる。そして、工程が煩雑かつ複雑であるため、製造効率が悪いという問題も有する。

【0007】この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、カプセル状の単一中空部を有する中空重合体粒子の製法であって、その空隙率が大きく、粒径分布が均一な中空重合体粒子を得ることが可能であり、かつ製造が簡単な中空重合体粒子の製法の提供をその目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、この発明の中空重合体粒子の製法は、下記の親水性有機溶媒(f)に下記の(a)～(e)を分散させて分散系を調製する工程と、上記分散系を構成する(a)～(e)のうち上記の水不溶性単量体(a)、水不溶性有機溶媒(c)、油溶性重合開始剤(e)の溶解度を低下させることにより上記の種重合体粒子(b)に上記の水不溶性単量体(a)、水不溶性有機溶媒(c)、油溶性重合開始剤(e)を吸収させる工程と、上記の種重合体粒子(b)中で上記の水不溶性単量体(a)を選択的に重合させる工程とを備えたことを特徴とする中空重合体粒子の製法。

(a) 重合性反応基を2個以上有する単量体を含有する水不溶性単量体。

(b) 上記水不溶性単量体(a)に溶解しないしこれを吸収して膨潤する種重合体粒子。

(c) 上記水不溶性単量体(a)から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しないしこれを膨潤させる水不溶性有機溶媒。

(d) 分散安定剤。

(e) 油溶性重合開始剤。

(f) 上記水不溶性単量体(a)を溶解しかつこの単量体から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)

を溶解しない親水性有機溶媒。

【0009】

【作用】上記のように、この発明の中空重合体粒子の製法は、分散系での単量体(a)等の溶解度を低下させることにより、種重合体粒子(b)に単量体(a)および油溶性重合開始剤(e)を強制的に吸収させ、この種重合体粒子(b)を核として単量体(a)等を重合させることにより粒子径を成長させる方法である。このように、種重合体粒子(b)を用いるため、粒子径の成長反応である重合反応が、均一に生起し、得られる中空重合体粒子の粒径が均一となる。また、単量体(a)を種重合体粒子(b)中に強制的に吸収させるため、分散媒部(連続相)にはほとんど単量体(a)が存在しなくなる。この結果、種重合体粒子(b)だけで重合が選択的に行われるようになり、粒度分布の不均一の原因となる分散媒部での微小重合体粒子の生成が防止されるようになる。そして、上記単量体(a)とともに、水不溶性有機溶媒(c)を使用しているため、この水不溶性有機溶媒(c)が、上記単量体(a)とともに種重合体粒子(b)に強制的に吸収されるようになる。そして、この水不溶性有機溶媒(c)の作用により、生成する重合体粒子中に単一かつ大きな真球状中空部が形成され、得られる重合体粒子がいわゆるカプセル状の中空重合体粒子となる。また、上記の単量体(a)等の溶解度を低下させる手段は、例えば、分散系に水を添加したり、分散系の温度を低下させたりする簡単な方法で行うことができ、その他の操作も簡単である。

【0010】つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0011】この発明の中空重合体粒子の製法は、下記の(a)～(f)および必要に応じて水溶性重合禁止剤を用いて行われる。

(a) 重合性反応基を2個以上有する単量体を含有する水不溶性単量体。

(b) 上記単量体(a)に溶解しないしこれを吸収して膨潤する種重合体粒子。

(c) 上記単量体(a)から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しないしこれを膨潤させる水不溶性有機溶媒。

(d) 分散安定剤。

(e) 油溶性重合開始剤。

(f) 上記単量体(a)を溶解しかつこの単量体から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しない親水性有機溶媒。

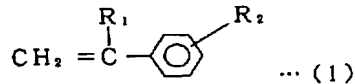
【0012】上記(a)の水不溶性単量体は、ラジカル重合性を有するエチレン系不飽和単量体であり、重合性反応基を2個以上有する多官能性単量体と重合性反応基を1個有する単官能性単量体との混合物である。

【0013】上記重合性反応基を2個以上有する多官能性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリ

5

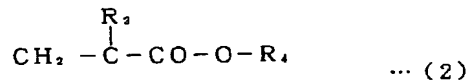
コールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートがあげられる。

【0014】また、上記単官能性単量体としては、例えば、モノビニル芳香族単量体、アクリル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体、ポリビニル系単量体があげられる。これらは単独であるい\*



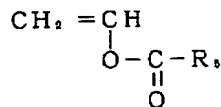
上記式(1)において、R<sub>1</sub>は、水素原子、低級アルキル基またはハロゲン原子であり、R<sub>2</sub>は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、ビニル基またはカルボキシル基である。

【0017】上記モノビニル芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、α-クロロスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウムがあげられ、これは単独であるいは2種類以上併用することができる。 ※



上記式(2)において、R<sub>3</sub>は水素原子または低級アルキル基であり、R<sub>4</sub>は、水素原子、炭素数1~12の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、ビニルエステル基またはアミノアルキル基である。

【0020】上記アクリル系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-ヒドロキシ酸ブチル、δ-ヒドロ★



★キシアクリル酸ブチル、β-ヒドロキシメタクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、γ-N, N-ジエチルアミノアクリル酸プロピルがあげられる。

【0021】上記ビニルエステル系単量体としては、下記の一般式(3)で表されものがあげられる。

【0022】  
【化3】

… (3)

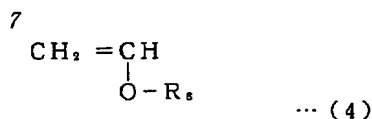
上記式(3)において、R<sub>5</sub>は、水素原子または低級アルキル基である。

【0023】上記ビニルエステル系単量体の具体例としては、辛酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等があげられる。

【0024】上記ビニルエーテル系単量体としては、下

記の一般式(4)で表されるビニルエーテル系単量体があげられる。

【0025】  
【化4】



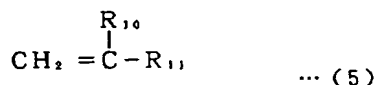
上記式(4)において、 $\text{R}_8$ は、炭素数1～12で一価の炭化水素基である。

【0026】上記ビニルエーテル系単量体の具体例としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル- $n$ -ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテルがあげられる。

\*【0027】上記モノオレフィン系単量体としては、下記の一般式(5)で表されるものがあげられる。

【0028】

\*10 【化5】



上記式(5)において、 $\text{R}_{10}$ および $\text{R}_{11}$ は、水素原子または低級アルキル基であり、それぞれ異なっても同一でもよい。

【0029】上記モノオレフィン系単量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1があげられる。

【0030】上記ハロゲン化オレフィン系単量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンをあげることができる。

【0031】さらに、ジオレフィン類である、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等も単官能性単量体に含めることができる。

【0032】そして、上記多官能性単量体とその他の単量体の好適組合せとしては、単量体として、スチレン単独、アクリル酸エステル単独、メタクリル酸エステル単独、スチレンとアクリル酸エステル、スチレンとメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステル、スチレンとアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルと、多官能性単量体としてジビニルベンゼンとの組合せがあげられる。

【0033】上記単量体(a)において、重合性官能基を2個以上有する多官能性単量体の含有割合は、単量体(a)全体の5重量% (以下「%」と略す) 以上、好ましくは10%以上である。すなわち、5%未満であると、形成される中空重合体粒子の中空部が真球状にならず、空隙率が低くなるおそれがあるからである。また、この発明において、上記(a)の単量体を、重合性官能基を2個以上有する多官能性単量体だけ(100%)にしてもよい。

【0034】つぎに、上記種重合体粒子(b)について説明する。

【0035】この発明に用いられる種重合体粒子(b)は、上記(a)の単量体に対し、溶解性ないしこれを吸収して膨潤する性質を有するものである。この種重合体粒子(b)において、「ないし」とは、単量体(a)に対して溶解性を示すか、あるいは溶解性まで達しなくて

20

30

40

50

も少なくとも単量体(a)を吸収して膨潤する性質のものという意味である。この種重合体粒子(b)は、上記単量体(a)の説明箇所であげた単量体を、1種あるいは2種以上を重合して得られる重合体粒子である。この種重合体粒子において、これの形成材料の単量体と、上記(a)の単量体は、同一であるのが一般的であるが、異なってもよい。同一の場合の例をあげると、スチレン系重合体粒子(b)とスチレン系単量体(a)との組合せがあげられ、異なる場合の例としては、アクリル系重合体粒子(b)とスチレン系単量体(a)との組合せがあげられる。

【0036】また、上記種重合体粒子(b)は、単分散の粒度分布を有するものであり、その粒径は、一般に0.01～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～20 $\mu\text{m}$ の範囲である。このような種重合体粒子(b)は、一般の重合体粒子の製法である、分散重合法や乳化重合法により得ることができる。また、この他に、重合体を粉碎、分級して容易に得ることができる。このなかで、大きな粒子径を得ることができ、かつ単分散の粒度分布を得ることが可能な、分散重合法が好ましい。

【0037】つぎに、上記水不溶性有機溶媒(c)について説明する。この水不溶性有機溶媒(c)は、上記の単量体(a)から形成される重合体および種重合体粒子(b)を溶解ないしこれらを膨潤させるものである。なお、この水不溶性有機溶媒(c)において、「ないし」は、上記種重合体粒子(b)の「ないし」と同じ意味である。

【0038】上記水不溶性有機溶媒(c)としては、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒をあげることができる。このなかでも、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒が好ましい。

【0039】つぎに、上記分散安定剤(d)は、種重合

体粒子(b)の分散性を向上させる目的で配合されるものである。このような分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(ハイドロオキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチル-co-メタクリル酸)共重合体等の高分子分散安定剤や、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等があげられる。このなかでも、ポリビニルアルコール等の高分子分散安定剤が好ましい。この高分子分散安定剤を用いることにより、有機溶媒-親水性溶媒との組合わせで良好な結果が得られる。

【0040】つぎに、上記油性重合開始剤(e)は、種重合体粒子(b)内部に吸収された単量体(a)等の重合を開始させるものである。したがって、この重合性開始剤(e)は、油性のものではない。このような、油性重合開始剤(e)としては、例えば、ラジカル重合開始剤である、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化化物等の単量体に可溶なものがあげられる。また、紫外線等の光により重合開始する光重合開始剤を用いてもよい。このような光重合開始剤としては、油性であれば、特に制限するものではなく、従来から使用されているものがあげられる。

【0041】つぎに、この発明の中空重合体粒子の製法では、水性重合禁止剤を使用することが好ましい。すなわち、分散系に対する単量体(a)の溶解度を低下させることにより、この単量体(a)が種重合体粒子(b)中に強制的に吸収され、分散媒部(連続相)中にはほとんど存在しなくなる。しかし、わずかながら分散媒部に残存するものがあり、これが重合すると微小重合体粒子が生じることとなる。この結果、得られる中空重合体粒子の粒径分布が不均一になるおそれがある。したがって、上記水性重合禁止剤を用いることにより、分散媒部での単量体(a)の重合が防止され、得られる中空重合体粒子の粒度分布が、より均一なものとなる。なお、この重合禁止剤は水性であるため、種重合体粒子(b)中に吸収されることはなく、種重合体粒子(b) 40 中での重合反応を阻害するおそれはない。

【0042】上記水性重合禁止剤は、水性でしかも上記単量体(a)に不溶であれば、特に制限するものではない。このような水性重合禁止剤としては、例えば、無機重合禁止剤および有機重合禁止剤があげられる。上記無機重合禁止剤としては、亜硝酸、チオシアン酸、イソチオシアン酸等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、ホスフィン酸等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機酸の塩類や、ナトリウム、カリウム等の臭化物、ナトリウム、カリウム、 50

カルシウム、アンモニウム等のヨウ化物等のハロゲン化物、あるいは遷移金属イオンをあげることができる。また、上記有機重合禁止剤としては、水溶性のヒドロキノン類、カテコール類、アミン類やニトロ化合物をあげることができる。

【0043】つぎに、この分散系の溶媒となる上記親水性有機溶媒(f)について説明する。

【0044】上記親水性有機溶媒(f)としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の多価アルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ギ酸メチル等のエステル類があげられる。このような親水性有機溶媒(f)は、上記単量体(a)および上記種重合体粒子(b)の種類に応じて適宜決定される。すなわち、上記単量体(a)を溶解しかつこの重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しないものを、選択する必要があるからである。上記親水性有機溶媒(f)のなかで、上記(a)の単量体の溶解性に優れ、かつ水と任意の割合で配合できるという理由から、エタノール等の低級アルコールを使用することが好ましい。

【0045】上記親水性有機溶媒(f)は、これ単独で用いることができるが、前述のように水と組み合わせて用いてもよい。この水の配合は、単量体(a)の溶解性を阻害しなければ、可能な限り多く配合することが好ましい。

【0046】そして、この発明の中空重合体粒子の製法において、着色剤、各種顔料、離型剤等の各種添加剤を用いることも可能である。

【0047】つぎに、この発明の中空重合体粒子の製法について説明する。

【0048】まず、親水性有機溶媒(f)またはこれと水との混合液に、単量体(a)を溶解させ単量体溶液を調製する。この単量体(a)の溶解量は、溶媒および単量体の種類や組成によって相違する。

【0049】つぎに、この溶液に、種重合体粒子(b)、分散安定剤(d)、重合開始剤(e)、必要に応じて水性重合禁止剤を添加する。上記種重合体粒子(b)の添加量は、目的とする中空重合体粒子の粒径によって相違する。すなわち、中空重合体粒子は、種重合体粒子(b)が、増大して形成されるため、種重合体粒子(b)をn倍に増大するためには、n<sup>3</sup>倍の単量体(a)を必要とする。したがって、上記種重合体粒子(b)の配合割合は、分散系中の単量体(a)と水不溶性有機溶媒(c)との合計量に対し、一般に、重量比で、1:1~1:10<sup>4</sup>、好ましくは、1:10~1:10<sup>4</sup>の範囲である。また、この種重合体粒子(b)の分散系に対する配合割合は、0.01~50%、好まし 50

くは、0.1~20%の範囲である。また、上記分散安定剤(d)の配合割合は、上記種重合体粒子(b)に対し、0.1~30%、好ましくは1~10%である。そして、重合開始剤(e)の配合割合は、上記単量体(a)に対し、0.001~10%、好ましくは、0.01~5%の範囲である。また、上記重合禁止剤の配合割合は、後記のシード重合を行う分散系に対し、0.0001~0.1%、好ましくは0.001~0.05%の範囲である。

【0050】つぎに、この分散液において、上記単量体(a)等の溶解度を低下させる。この溶解度を低下させる手段としては、例えば、分散系に水を加える方法、分散系全体の温度を低下させる方法があげられる。また、親水性有機溶媒(f)と水との混合物を用いる場合は、上記親水性有機溶媒(f)を蒸発させて相対的に水の濃度を高めてもよい。好ましくは、分散系に水を加え、さらに分散系の温度を低下させる2段階で行う方法である。このように、単量体(a)等の溶解度を低下させることにより、図1(A)に示すように、単量体(a)1、水不溶性有機溶媒(b)2、油性重合開始剤(e)3の成分が、種重合体粒子(b)1中に強制的に吸収される。この結果、図1(B)に示すように、種重合体粒子(b)1aが膨潤する。このとき、上記水不溶性有機溶媒(c)2は、種重合体粒子(b)1を溶解するため、種重合体粒子(b)1aにおいて、この種重合体粒子(b)の溶解成分と、上記単量体(a)、水不溶性有機溶媒(c)、油性重合開始剤(e)が混在するようになる。そして、この吸収割合は、単量体(a)の場合、単量体(a)全体に対し、50%以上であり、好ましくは90%以上である。この吸収率の調整は、単量体(a)の溶解度低下の程度を変化させることにより行うことができる。

【0051】つぎに、上記種重合体粒子(b)中に吸収された単量体(a)をシード(種)重合させる。この重合は、一般に、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で-30℃~90℃、好ましくは、30~80℃の範囲で行われる。この重合反応は、重合開始剤(e)の作用により起こる。また、重合時間は、吸収された単量体(a)の種類等により異なるが、一般に、0.1~30時間が適当である。この膨潤とシード重合とからなる操作は、例えば、一回のみ行ってもよいし、粒子が所定の粒径に成長するまで複数回にわたって行ってもよい。このように、単量体(a)等の重合を行うと、図1(C)に示すように、中空重合体粒子の外周(シェル部)に単量体(a)からなる重合皮膜5が形成され、粒子の内部(コア部)に水不溶性有機溶媒(c)2が位置するようになる。この結果、得られる中空重合体粒子は、単一の真球状中空部を有するカプセル形状となる。また、このシード重合反応の際に、前述のように水溶性重合禁止剤を用いれば、分散媒部に残存する単量体(a)の重合反応が

起こらない。この結果、粒度分布の不均一の一因となる微小重合粒子の生成を防止することができるようになる。このようにして、単一で真球状中空部を有するカプセル形状の中空重合体粒子を作製することができる。この中空重合体粒子の粒径は、一般に、1~1000μm、好ましくは1~100μmの範囲である。そして、この粒径分布は、単分散の均一なものである。

【0052】また、このようにして得られた中空重合体粒子は、分散液(サスペンション)のままで使用してもよく、また濾過し必要に応じて水洗した後、粉黛の形態で、各種用途に供することができる。さらに、サスペンションや粉黛の形態の中空重合体粒子を、自然蒸発や減圧処理等により中空部に存在する水不溶性有機溶媒(c)を除去した形態で各種用途に供することもできる。なお、この発明において、中空重合体粒子の中空とは、中空部になにも存在しない場合だけでなく、上記水不溶性有機溶媒(c)等が中空部に存在している場合も含む趣旨である。これは、中空部に水不溶性有機溶媒等が存在しても、コーティング剤等に対する隠蔽性付与効果や光沢性付与効果を有するからである。

【0053】

【発明の効果】以上のように、この発明の中空重合体粒子の製法は、中空重合体粒子の粒度分布を均一にするために、分散系に対する単量体(a)等の溶解度を低下させることにより、この単量体(a)を種重合体粒子(b)中に強制的に吸収させ、種重合体粒子(b)中で選択的に重合反応を行うようにしている。この結果、種重合体粒子(b)を基準として粒子径が成長し、かつ分散媒部で単量体(a)の重合反応が抑制されるため、得られる中空重合体粒子の粒度分布が単分散で均一のものとなる。また、上記単量体(a)とともに種重合体粒子(b)中に強制的に吸収される水不溶性有機溶媒(c)の作用により、得られる中空重合体粒子は、多孔質ではなく、単一真球状中空部を有するカプセル形状となり、またその空隙率も大きいものとなる。このように、この発明により得られる中空重合体粒子は、粒度分布が均一で、かつ空隙率が大きい単一真球状中空部を有するため、コーティング剤等に対する隠蔽性付与効果や光沢性付与効果が、優れたものとなる。また、この発明により得られる中空重合体粒子は、粒径が大きくかつ空隙率が大きいため、その中空部に多くの空気を含含有することができ、この結果、コーティング剤等に対し、断熱性や遮音性等の特性を付与することも可能となる。また、この発明の製法は、アルカリ処理等を必要としないため、得られる中空重合体粒子は、耐アルカリ性等の特性も優れるようになる。そして、この発明の中空重合体粒子の製法において、分散系に対する単量体(a)等の溶解度を低下させる手段は、分散系に水を添加したり、分散系の温度を低下させる等の簡単な方法で行うことができ、またその他の操作も簡単なものである。したがって、この

発明の中空重合体粒子の製法は、特殊な設備や装置を必要とせず低コストで簡単に行うことができる。したがって、この発明の中空重合体粒子の製法を実施するとことにより、高性能の中空重合体粒子を簡単に低コストで提供することが可能となる。さらに、この発明により得られる中空重合体粒子は、空隙率が大きくその皮膜が薄い

ため、低分子量物質を粒子内部から外部へ拡散させる機能も有する。したがって、この発明により得られる中空重合体粒子は、ドラッグデリバリーシステムや、香料等を封入したマイクロカプセルとして使用することも可能である。

【0054】 つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0055】

【実施例1】最初に、種重合体粒子を調製した。すなわち、まず、スチレン20ml、イオン交換水36ml、エタノール144ml、アゾビスイソブチロニトリル284mlおよびポリアクリル酸2gの混合溶液を、還流器を備えた三口のセパラブルフラスコに入れ、窒素ガス気流下100rpmで撹拌しながら70℃で12時間反応させて分散重合し種重合体粒子を得た。この種重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ、粒径（直径）約2μmの単分散粒子であった。このようにして合成した種重合体粒子0.4gをエタノール70g、イオン交換水70g、スチレン0.5g、ジビニルベンゼン1g、トルエン1.5g、ポリビニルアルコール0.15gおよび2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.15gの溶液に分散させエマルジョン（分散液）を調製した。このエマルジョンを常温（約20℃）から毎分2℃の速さで-10℃まで急冷した。この状態でエマルジョンを光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状で粒径約7.5μmに膨潤していた。この-10℃に冷却されたエマルジョンに0℃のイオン交換水100gと亜硝酸ナトリウム0.024gとを一度に加えて、還流器を備えた300mlの三口フラスコに入れ、窒素ガス気流下100rpmで撹拌しながら70℃で8時間反応させ、シード重合させた。上記シード重合反応より得られた重合物を濾過した後、乾燥させて、中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子は、単一真球状中空部を有するカプセル形状であった。また、濾過の際の濾液はほぼ透明であった。このことから微小重合体粒子が生成しなかったことがわかる。このようにして得られた中空重合体粒子の粒度分布をコールタールカウンターにより測定した。また、併せて、乾燥処理を行った中空重合体粒子の比重を測定して、中空重合体粒子の空隙率を算出した。その結果、この中空重合体粒子は、下記の表1に示すように、空隙率50%、平均粒径7.6μm、均一粒径分布（単分散）であった。すなわち、この実施例1では、各材料成分が、好適範囲で配合され、かつ種重合体粒子（b）が、分散重合で作製されているた

め、得られた中空重合体粒子は、高性能のものとなった。

【0056】

【表1】

粒度分布	6.3μm以下	2 %
	6.3 ~ 8.0 μm	93 %
	8.0μm以上	5 %
平均粒径（μm）		7.6
空隙率（%）		50

【0057】

【実施例2】スチレン20ml、イオン交換水36ml、エタノール144ml、アゾビスイソブチロニトリル284mlおよびポリアクリル酸2gの混合溶液を還流器付三口セパラブルフラスコに入れ、窒素ガス気流下100rpmで撹拌しながら70℃で12時間反応させて分散重合し種重合体粒子を得た。この種重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ、約2μmの単分散粒子であった。このようにして合成した種重合体粒子0.4gをエタノール70g、イオン交換水70g、ジビニルベンゼン1g、スチレン0.5g、トルエン1.5g、ポリビニルアルコール0.15gおよび2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）0.15gの溶液に分散させてエマルジョンを調製した。このエマルジョンを激しく撹拌しながらイオン交換水20gを毎分0.5gの速度で滴下し、さらにイオン交換水80gを加えた。このエマルジョンを光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状で粒径約7μmに膨潤していた。ついで、上記エマルジョンを還流器付三口セパラブルフラスコ（300ml）に入れ、亜硫酸ナトリウム0.024gを添加して、窒素ガス気流下100rpmで撹拌しながら70℃で18時間反応させてシード重合し中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子を濾過した後、乾燥して中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子は、単一真球状中空部を有するカプセル形状であった。また、濾過の際の濾液はほぼ透明であった。このことから微小重合体粒子が生成しなかったことがわかる。このようにして得られた中空重合体粒子の粒度分布をコールタールカウンターにより測定した。また、併せて、実施例1と同様の方法で、中空重合体粒子の空隙率を測定したところ、この中空重合体粒子は、下記の表2に示すように、空隙率50%、平均粒径7.3μm、均一粒径分布（単分散）であった。すなわち、この実施例2では、各材料成分が、好適範囲で配合され、かつ種重合体粒子（b）が、分散重合で作製されているため、得られた中空重合体粒子は、高性能のものとなった。

【0058】

【表2】

15

粒度分布	6.3 $\mu$ m以下	2 %
	6.3 ~8.0 $\mu$ m	91 %
	8.0 $\mu$ m以上	7 %
平均粒径 ( $\mu$ m)		7.3
空隙率 (%)		50

【0059】

【実施例3】 スチレン14ml, アクリル酸ブチル6ml, イオン交換水36ml, エタノール144ml, アゾビスイソブチロニトリル280gおよびポリアクリル酸2gを還流器付三口セパラブルフラスコ(300ml)に入れ、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で12時間反応させて分散重合し種重合体粒子を得た。この種重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ約2 $\mu$ mの単分散粒子であった。このようにして合成した種重合体粒子0.4gをメタノール70g, イオン交換水70g, ジビニルベンゼン7.5g, スチレン2.5g, トルエン7.5g, キシレン2.5g, ビニルアルコール0.3gおよび過酸化ベンゾイル0.15gからなる溶液中に分散してエマルジョンを調製した。このエマルジョンを30℃で400mmHgまで減圧し、媒体の30%を蒸発させた。この操作により、若干のスチレンの蒸発も確認されたが、エマルジョン中のメタノールの濃度の減少とともに粒子が真球状で約14 $\mu$ mに膨潤していた。このエマルジョンを還流器付三口セパラブルフラスコ(200ml)に入れ、また亜硝酸ナトリウム0.012gを添加し、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で8時間重合反応させた。得られた重合物を濾過した後、乾燥して中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子は、単一真球状中空部を有するカプセル形状であった。また、濾過の際の濾液はほぼ透明であった。このことから微小重合体粒子が生成しなかったことがわかる。このようにして得られた中空重合体粒子の粒度分布をコールタールカウンターにより測定した。また、併せて、実施例1と同様の方法で、中空重合体粒子の空隙率を測定したところ、下記の表2に示すように、この中空重合体粒子は、空隙率50%, 平均粒径13.0 $\mu$ m, 均一粒径分布(単分散)であった。すなわち、この実施例3では、各材料成分が、好適範囲で配合され、かつ種重合体粒子(b)が、分散重合で作製されているため、得られた中空重合体粒子は、高性能のものとなった。

【0060】

【表3】

16

粒度分布	6.3 $\mu$ m以下	3 %
	6.3 ~8.0 $\mu$ m	93 %
	8.0 $\mu$ m以上	4 %
平均粒径 ( $\mu$ m)		13.0
空隙率 (%)		50

【0061】

【実施例4】 メタクリル酸メチル20ml, イオン交換水36ml, イソプロピルアルコール144ml, 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル200mgおよびポリアクリル酸2gの溶液を還流器付三口セパラブルフラスコ(300ml)に入れ、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で12時間重合反応させ種重合体粒子を得た。この種重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ約1 $\mu$ mの単分散粒子であった。このようにして合成した種重合体粒子0.1gをイソプロピルアルコール50ml, イオン交換水70g, メタクリル酸メチル1g, ジビニルベンゼン4g, トルエン5g, ポリビニルピロリドン0.15gおよび過酸化ベンゾイル0.15gからなる溶液中に分散してエマルジョンを調製した。このエマルジョンを、激しく攪拌しながらイオン交換水30gを毎分0.5gの速度で滴下し、さらにイオン交換水70gを加えて膨潤処理を行った。このエマルジョンを光学顕微鏡で観察したところ、粒子は約10 $\mu$ mに膨潤していた。このエマルジョンにハイドロキノン0.048gを加え、還流器付三口セパラブルフラスコ(300ml)に入れ、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で8時間反応させてシード重合し中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子を濾過した後、乾燥して中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子は、単一真球状中空部を有するカプセル形状であった。また、濾過の際の濾液はほぼ透明であった。このことから微小重合体粒子が生成しなかったことがわかる。このようにして得られた中空重合体粒子の粒度分布をコールタールカウンターにより測定した。また、併せて、実施例1と同様の方法で、中空重合体粒子の空隙率を測定したところ、下記の表4に示すように、この中空重合体粒子は、空隙率50%, 平均粒径9.8 $\mu$ m, 均一粒径分布(単分散)であった。すなわち、この実施例4では、各材料成分が、好適範囲で配合され、かつ種重合体粒子(b)が、分散重合で作製されているため、得られた中空重合体粒子は、高性能のものとなった。

【0062】

【表4】

17

粒度分布	6.3 $\mu$ m以下	2	%
	6.3 ~8.0 $\mu$ m	94	%
	8.0 $\mu$ m以上	4	%
平均粒径 ( $\mu$ m)		9.8	
空隙率 (%)		50	

【0063】

【実施例5a, 5b】スチレン20ml、イオン交換水36ml、エタノール144ml、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル284mgおよびポリアクリル酸2gの混合溶液を還流器付三口セパラブルフラスコに入れ、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で12時間反応させて分散重合し種重合体粒子を得た。この種重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ、約2 $\mu$ mの単分散粒子であった。つぎに、エタノール50g、イオン交換水30g、キシレン0.5g、トルエン1.0g、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド0.15および2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)0.15gの溶液に、実施例5aは、スチレン1.425g、ジビニルベンゼン0.075gを、実施例5bは、スチレン1.35g、ジビニルベンゼン0.15gをそれぞれ添加し、さらに上記種重合体粒子0.4gを分散しエマルジョンを調製した。このエマルジョンに、実施例4と同様にして膨潤処理を行った。このようにして得られたエマルジョンを、光学顕微鏡で観察したところ、粒子は真球状で粒径約8 $\mu$ mに膨潤していた。このエマルジョンにハイドロキノン0.018gを加え、還流器付三口セパラブルフラスコ(300ml)に入れ、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で18時間反応させてシード重合し中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子を濾過した後、乾燥して中空重合体粒子を得た。そして、光学顕微鏡で観察したところ、この中空重合体粒子は、単一中空部を有するカプセル形状であり、またその粒度分布も均一であった。

【0064】

【実施例6c, 6d】実施例6cでは、ジビニルベンゼン0.25g、スチレン0.15gを用い、実施例6dは、トルエン0.4gを用いた。これ以外は、実施例1と同様にして中空重合体粒子を作成した。そして、この中空重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ、実施例6cおよび実施例6dの中空重合体粒子は、単一中空部を有するカプセル形状であり、またその粒度分布も均一であった。

【0065】

【実施例7e, 7f】スチレン15ml、イオン交換水28ml、エタノール100ml、アゾビスイソブチロニトリル0.235g、ポリアクリル酸1.68gを還流器付三口フラスコ(300ml)に入れ、窒素ガス気

18

流下、60rpmで攪拌しながら70℃で24時間反応させて分散重合し種重合体粒子を作製した。この種重合体粒子0.03gを、メタノール7g、イオン交換水3g、ジビニルベンゼン0.3g、過酸化ベンゾイル0.006gおよび実施例7eは、トルエン0.15g、実施例7fは、トルエン0.3gからなる溶液中に分散してエマルジョンを得た。このエマルジョンを激しく攪拌しながらイオン交換水40gを毎時2.88mlに速度で滴下した。ついで、このエマルジョンを、還流器付三口セパラブルフラスコ(300ml)に入れ、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で24時間反応させてシード重合し中空重合体粒子を得た。この中空重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ、単一真球状中空部を有し、かつ粒度分布も均一な単分散であった。

【0066】

【比較例1】トルエンを全く使用しなかった以外は、実施例7と同様にして重合体粒子を作製した。この重合体粒子を光学顕微鏡で観察したところ、微小な粒子であり、また単一中空部を有していなかった。

【0067】

【比較例2】スチレン20g、イオン交換水180g、過硫酸アンモニウム0.15gおよび乳化剤エマルゲン935(商品名、花王社製)2g、エマル0(商品名、花王社製)1gからなる組成の混合溶液を還流器付三口セパラブルフラスコ(300ml)に入れ、窒素ガス気流下100rpmで攪拌しながら70℃で8時間反応させてエマルジョン重合を行い種重合体粒子を作製した。この種重合体粒子をレーザー分光光度計で測定したところ、粒径約0.04 $\mu$ mの極めて小さいものであった。この種重合体粒子が分散したエマルジョンに、トルエン10g、スチレン5g、ジビニルベンゼン5gを添加し、常温で1時間激しく攪拌した後、このエマルジョン中の重合体粒子をレーザー分光光度計で測定したところ、粒径が約0.07 $\mu$ mであった。このエマルジョンに、過硫酸アンモニウム0.15gを添加して70℃で10時間反応させてシード重合を行い、重合体粒子を得た。このようにして得られたエマルジョン中の重合体粒子について、レーザー分光光度計による粒径の測定や電子顕微鏡による観察を行ったところ、下記の表5に示すように、この重合体粒子は、平均粒径0.06 $\mu$ mで粒度分布が広く、また空隙率も約26%と小さかった。

【0068】

【表5】

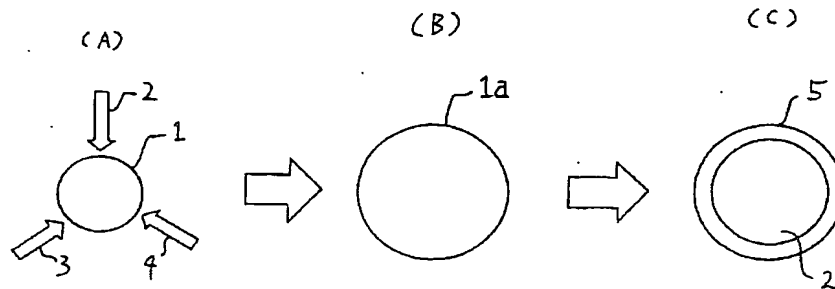
粒度分布	0.04 $\mu$ m以下	32	%
	0.04~0.08 $\mu$ m	53	%
	0.08 $\mu$ m以上	15	%
平均粒径 ( $\mu$ m)		0.06	
空隙率 (%)		26	

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 (A) は、種重合体粒子に、単量体、水不溶性有機溶媒、油溶性重合開始剤が吸収される状態を示す模

式図であり、(B) は、種重合体粒子が膨潤した状態を示す模式図であり、(C) は、中空重合体粒子が生成した状態を示す模式図である。

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 7 月 12 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 1】

